

## ТЕРМОДИНАМИКА ОБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$ ( $x=0 - 0.6$ )

*Иванов И.Л., Цветков Д.С., Зуев А.Ю.*

Уральский федеральный университет  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

Перовскитоподобные, частично замещенные, кобальтиты гадолиния-бария с общей формулой  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{6-\delta}$  обладают значительной кислородной нестехиометрией и демонстрируют высокие значения кислород-ионной и электронной проводимости, что позволяет использовать их в качестве материалов для электродов твердооксидных топливных элементов и кислородных мембран.

Целью настоящей работы явилось изучение влияния допирования по подрешётке кобальта на кристаллическую структуру, кислородную нестехиометрию и термодинамику образования кобальтитов  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0 - 0.6$ ).

Синтез образцов  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0 - 0.6$ ) осуществляли по глицерин-нитратной технологии, которая позволяет получить более мелкодисперсные порошки, чем твердофазный метод синтеза.

Фазовый состав образцов анализировали методом рентгенофазового анализа при комнатной температуре (в  $\text{K}\alpha$ -излучении меди ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) в интервале углов  $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ . Кристаллическую структуру кобальтитов изучали методом высокотемпературного рентгеноструктурного анализа «in situ» в температурном интервале  $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 800$  на воздухе. Нагрев и охлаждение образца до исследуемой температуры проводили со скоростью  $200 ^\circ\text{C}/\text{час}$ . Съёмку проводили сначала в режиме нагрева, а затем охлаждения образца, для того чтобы проверить равновесность получаемых данных. Параметры съёмки следующие: шаг по  $2\theta$  –  $0.04^\circ$ , выдержка в точке 10 сек. Рентгенофазовые и рентгеноструктурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-6 с высокотемпературной приставкой Edmund Buehler HDK S1. Уточнение параметров элементарных ячеек  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0 - 0.6$ ) проводили методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программе Rietica 2.1

Относительную кислородную нестехиометрию измеряли методом термогравиметрии на термовесах Netzsch STA 409 PC в интервале температур  $25 - 1100 ^\circ\text{C}$ . Абсолютное значение кислородной нестехиометрии определено методом: йодометрического титрования и составило при  $900 ^\circ\text{C}$  на воздухе  $0.870 \pm 0.001$  для  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ ,  $0.857 \pm 0.001$  для  $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ ,  $0.803 \pm 0.001$  для  $\text{GdBaCo}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{6-\delta}$ , и  $0.761 \pm 0.001$  для  $\text{GdBaCo}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{6-\delta}$ . Йодометрическое титрование

проводили при помощи автоматического потенциометрического титратора АТП-02 (НПФ «Аквилон») с хлорид-серебряным электродом сравнения и платиновым индикаторным электродом

В результате установлено, что все образцы  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ) в интервале температур  $25 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 900$  на воздухе претерпевают фазовые переходы со сменой пространственной группы. Выявлено увеличение содержания кислорода в оксидах и уменьшение температуры начала газообмена кислородом оксидов с атмосферой с увеличением содержания железа. Определена стандартная энтальпия образования оксидов  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  ( $x=0-0.6$ ) методом калориметрии растворения. С увеличением кислородной нестехиометрии в  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{O}_{6-\delta}$  увеличивается стандартная энтальпия образования, что свидетельствует об уменьшении относительной устойчивости оксида. С увеличением содержания железа в  $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{6-\delta}$  уменьшается стандартная энтальпия образования, что говорит об увеличении относительной устойчивости оксида.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2007-2013 гг.*

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ

### $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{CoO}_{3-\delta}$

*Кабакова Д.Д., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я.*

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19, корп. 3

Сложные оксиды на основе РЗЭ и 3d-переходных металлов с перовскитоподобной структурой привлекают внимание как перспективные материалы для использования в электрохимических устройствах. Для эксплуатации этих соединений необходимо знать условия их получения, границы существования, кристаллическую структуру, на формирование которой существенное влияние оказывает содержание кислорода.

Поэтому целью настоящей работы является оптимизация условий синтеза, изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств перовскитоподобных оксидов  $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

Синтез образцов общего состава  $\text{Sm}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0.05 \leq x \leq 1.0$ ) проводили по стандартной керамической и глицерин-нитратной технологиям.